



<報文>溶鉄および溶融マンガンの高温における窒素吸収

著者	津 安英, 斎藤 恒三
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	27
号	1/2
ページ	151-160
発行年	1972-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32629

溶鉄および溶融マンガンの高温における窒素吸収

津 安 英*

斎藤 恒三*

Absorption of Nitrogen by Molten Iron and Manganese at High Temperatures. By
Yasuhide TSU and Tunesō SAITŌ

Experimental studies were conducted on the solubility of nitrogen in liquid iron (from 1900°C to 2500°C) and manganese (from 1650°C to 2000°C) by means of levitation-melting technique.

The experimental results were discussed by taking the following into consideration:

- (1) thermal diffusion of N₂-Ar gas mixture,
- (2) absorption of nitrogen by metal vapor,
- (3) dilution of nitrogen by metal vapor, and
- (4) unknown total pressure on the metal surface.

The behaviours of absorption were explained by a statistical thermodynamic consideration.

(Received Sept. 30, 1971)

1. 緒 言

最近の宇宙, 航空, 石油化学などの諸工業のめざましい進歩発展にともない, 各種材料に課せられる条件は益々苛酷なものとなって来ている. 金属材料においても例外ではなく, 全く新しい特性を有する材料の要求が強まり, 一般に耐熱, 耐蝕, 耐磨耗性に富む *Ti*, *Cr* などの所謂遷移金属が新しい材料として見なおされている. しかし, 反面靱性に乏しく加工が困難であるという欠点を有している. この脆性は不純物特に窒素によるものと云われているが, これに関する研究は乏しく, 未だ状態図さえ殆んど不明である. また, 従来よく研究されている鉄および鉄合金に比較して著しく多量の窒素を吸収する. これは如何なる機構によるものであるか, 学問的にも興味深い. われわれは遷移金属に対する窒素の挙動を明らかにする研究の第一歩として, 溶融純鉄および溶融マンガンの窒素溶解度を測定した.

融点から 1,700°C 付近までの温度範囲における純鉄の窒素溶解度は, 従来より数多くの研究が行われており¹⁻⁷⁾, 最近では 1,600°C における値は比較的よく一致している. しかしより高温における測定は, るつぼとの反応などによって実験が困難であるためにこれまで殆んど行われていない. 和田ら⁸⁾ はレビテーション溶解炉を用いてるつぼ材の影響をさけ 1,800°C 以上の高温における測定を行なっているが, 雰囲気ガス組成に対して試料の蒸気圧が影響しない温度として 2,000°C までにとどめている. 溶融マンガンの窒素溶解度については, 従来あまり定量的に測定されておらず, ただ Gokcen⁹⁾ による比較的低温の溶融状態における測定があるにすぎない.

われわれはレビテーション溶解法を用いて, 測定温度範囲を鉄では 2,500°C, マンガンでは 2,000°C まで拡張し, かような高温実験に附随して起る金属蒸気による雰囲気ガスの稀釈, 吸収および混合ガスの熱分離効果などを考慮し, これに実験的・理論的検討を加えて, 高温金属表面近傍

選鉱製錬研究所報告 第583号

* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) 笠松裕, 的場幸雄: 鉄と鋼, **45**(1959), 100.
- 2) V. Kashyap & N. Parlee: Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 86.
- 3) H. Schenck, M. G. Froberg & H. Graf: Archiv. Eisenhüttenw., **29**(1958), 673.
- 4) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, **46**(1960), 1438.
- 5) J. C. Humbert & J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 1076.
- 6) R. D. Pehlke & J. F. Elliott: *ibid*, **218**(1960), 1088.
- 7) 不破祐, 万谷志郎, 石井不二夫: 学振19委, 7686(1964).
- 8) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 金属誌, **32**(1968), 831.
- 9) N. A. Gokcen: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 200.

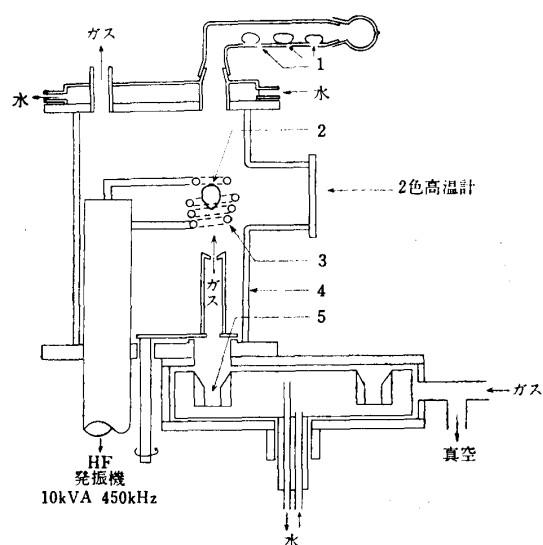
における窒素分圧を明らかにした。

2. 実 験

使用した純鉄試料は再電解鉄を約 $1,600^{\circ}\text{C}$ でおよそ30分間水素還元した後真空脱ガスしたもの、純マンガン試料は電解マンガンをも約5分間真空溶解したもので、第1表にこれらの試料の化学分析値を示した。

第1表 純鉄およびマンガン試料の化学組成 (ppm)

元 素	N	O	S	C	Si	P	Mn	Fe
鉄	20	30	30	40	50	40	40	bal.
マ ン ガ ン	139	10	<100	<100	<100	<100	bal.	<100

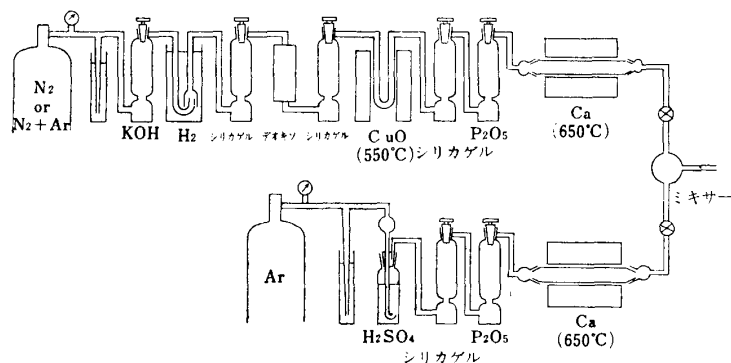


第1図 装 置 略 図

1. 料試 2. 溶融金属 3. コイル
4. 石英シリンダー 5. 水冷銅鑄型

実験方法としては試料を所定の窒素分圧中で一定温度に保持し、窒素吸収量が飽和に達した後、水冷銅鑄型に落下急冷する、いわゆるサンプリング法を採用し、試料の溶解にはレビテーション溶解炉を用いた。その略図を第1図に示した。石英シリンダーは内径 6.4cm, 高さ 9.0 cm で、回転式水冷銅鑄型室を通りガス精製系および真空系に連結されている。加熱は450kHz, 10kVA 高周波発振機によって行なった。試料の温度は2色高温計を用いて測定した。この2色高温計は、すでに報告¹⁰⁾ した如く、タングステンフィラメント標準電球を用いて校正したものであるが、さらに温度の正確さを検討するために、レビテーション炉を用いてアルゴン中で純 Ir および純 Rh を浮揚溶解し、その融点を測定した。その結果は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で文献に記載された値と一致した。

反応室上部の試料装填部に試料を装填し、内部を 10^{-3}mmHg に排気した後、雰囲気ガスを導入して1気圧とする。この操作を数回繰返した後、試料を浮揚溶解し、一定温度に所定時間保持して



第2図 ガ ス 精 製 装 置

10) 津安英, 斎藤恒三: 選研彙, **21**(1965), 185.

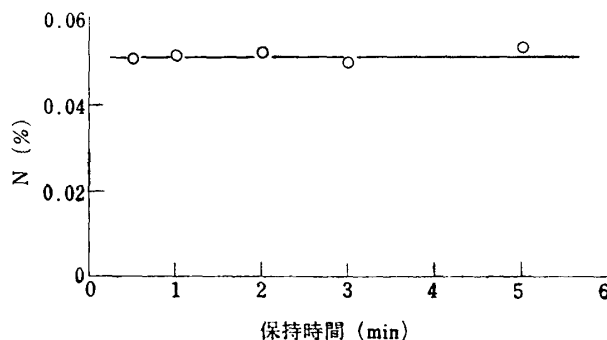
窒素を溶解させた後、下部の水冷銅鑄型に落下急冷した。急冷試料はキエルダール法で窒素分析を行なった。

雰囲気調製に用いた窒素およびアルゴンはいずれも市販の高純度 (99.99%) のもので、第2図に示すごとく、それぞれ別個の洗滌系列を通して、含有酸素および水分を除去し、これをミキサーに送って所定のガス分圧を有する混合ガスとして反応室に導いた。反応室から出た混合ガスはガスクロマトグラフに導入して、その組成を決定した。また、 Ar-N_2 (10, 25, 50, 75%) の混合ガスボンベも一部併用した。

3. 実験結果

1. 溶鉄の窒素溶解度

初めに平衡到達時間を温度 $1,900^\circ\text{C}$ 、窒素ガス 1atm で検討したところ、窒素が溶鉄中に吸収されていく過程は第3図に示す結果となり、所定温度到達後約 30sec ですでに飽和していることが判ったので、安全を期し保持時間を 2min とし、得られた値を平衡値とした。



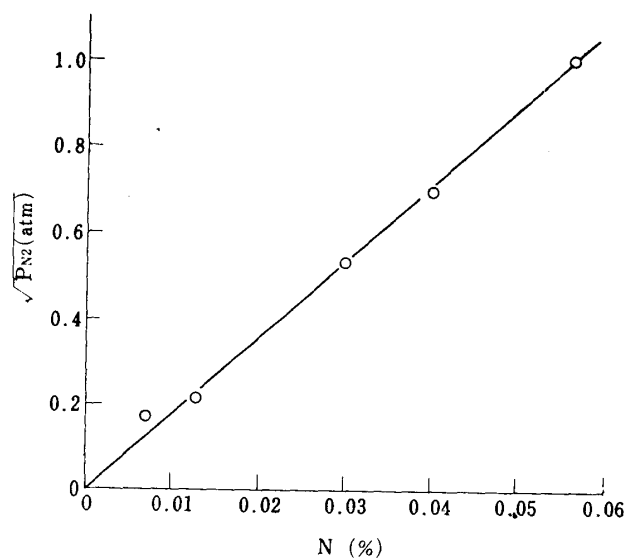
第3図 溶鉄における窒素吸収速度 ($1,900^\circ\text{C}$)

本系においては雰囲気中の窒素分圧が高すぎると、急冷試料中にブロー・ホールが現われ易く、窒素ガス 1atm 中では $2,200^\circ\text{C}$ 以上の高温においてブロー・ホールの発生が見られた。また吸収実験を行なった最高温度 $2,500^\circ\text{C}$ において約84%以下の窒素雰囲気ではブロー・ホールの発生が認められなかった。従って以後の測定はすべてこの組成以下の雰囲気で行ない、その結果を Sieverts の法則を用いて 1atm 窒素に対する溶解度に換算する方法を用いた (第4図)。第5図に得られた窒素溶解度を温度に対してプロットして示した。また比較のために、最近報告された他の研究者による結果も併記した^{6,7,8,11,12}。

窒素溶解度は温度の上昇と共に増加している。しかし $2,300^\circ\text{C}$ 近辺から、その温度係数は次第に小さくなる傾向を示しているが、それらの急冷試料にはブロー・ホールの発生は認められなかった。従って溶解度が増加しない原因は高温に加熱されている溶鉄表面の窒素分圧が鉄蒸気によって稀釈されるためであると考えられるが、その詳細は後述する。 $1,900^\circ\text{C}$ から $2,100^\circ\text{C}$ における溶解度を $1,600^\circ\text{C}$ に外挿すると $N(\%) = 0.0434$ が得られる。これは Pehlke らの測定値 $N(\%) = 0.0451$ および不破らの値 $N(\%) = 0.0457$ よりも幾分低い値となっている。しかし、和田らがレビテーション炉を用いて $1,843^\circ\sim 2,100^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なった測定結果を $1,600^\circ\text{C}$ に外挿した値 $N(\%) = 0.0430$ とは非常によく致している。

11) A. M. Samarin: *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*, Soviet-Japanese Symposium, No. 17 (1967), 17.

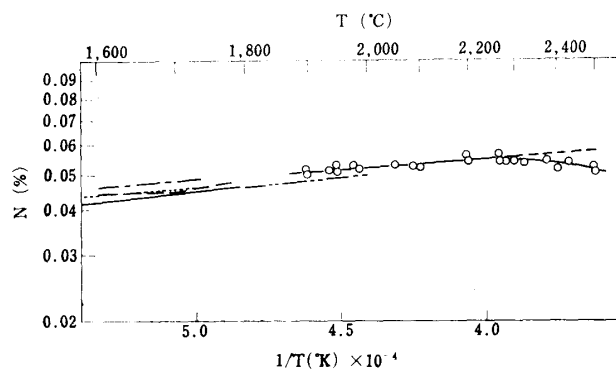
12) D. W. Gomersall, A. McLean & R. G. Ward: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1309.



第4図 溶鉄における窒素溶解度と窒素分圧の関係 (1,900°C)

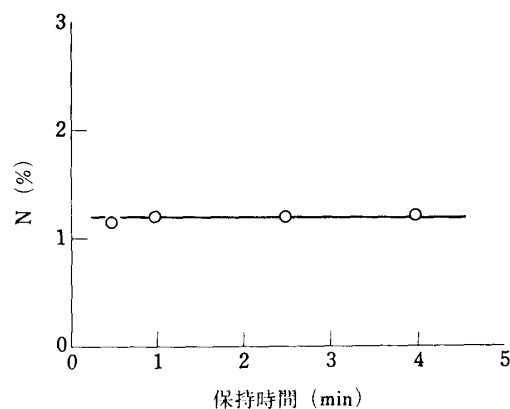
2. 溶融マンガンの窒素溶解度

予備実験として同一条件で一定温度に保持する時間を変えて窒素溶解度を測定した結果、第6図に示すように 30sec 保持すれば平衡に達することを確認したので安全を期して保持時間を 1min とした。これ以上保持時間を長くすると、蒸発した試料がのぞき窓に付着凝縮して、測温誤差が大きくなるなどの悪影響がみられた。



第5図 溶鉄の窒素溶解度

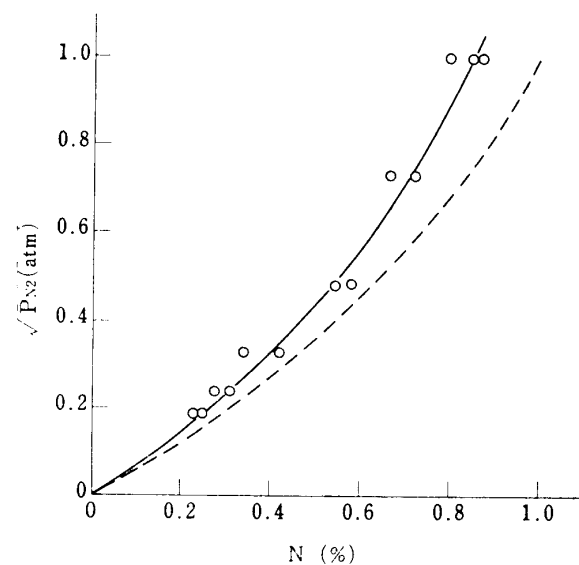
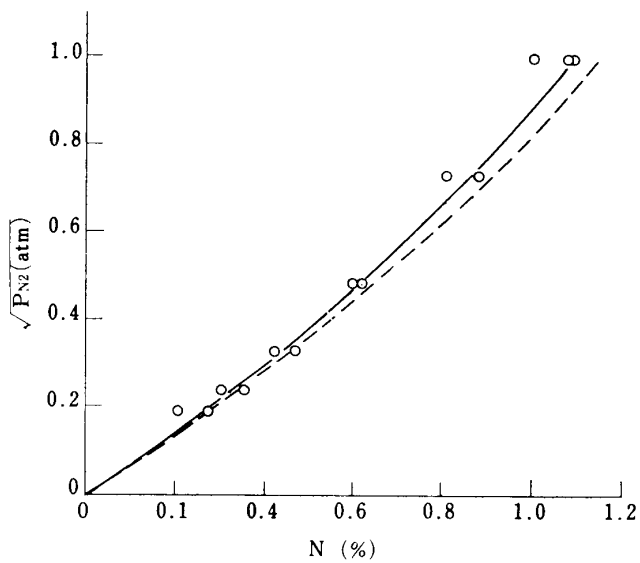
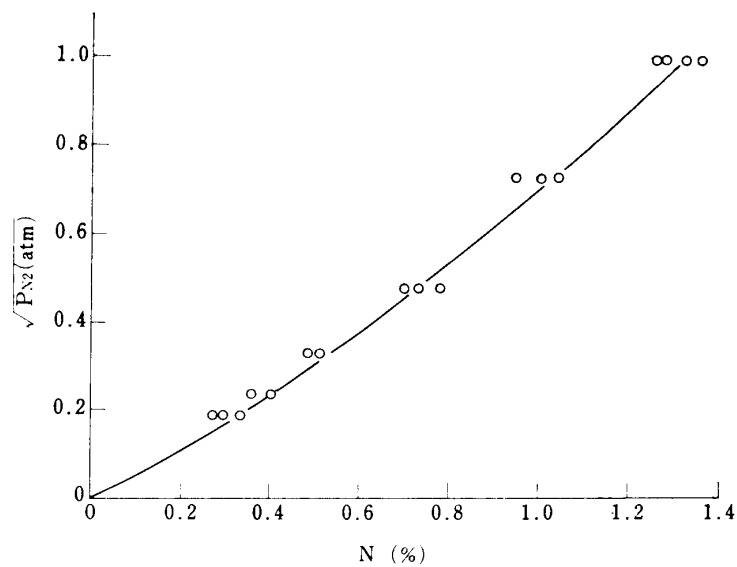
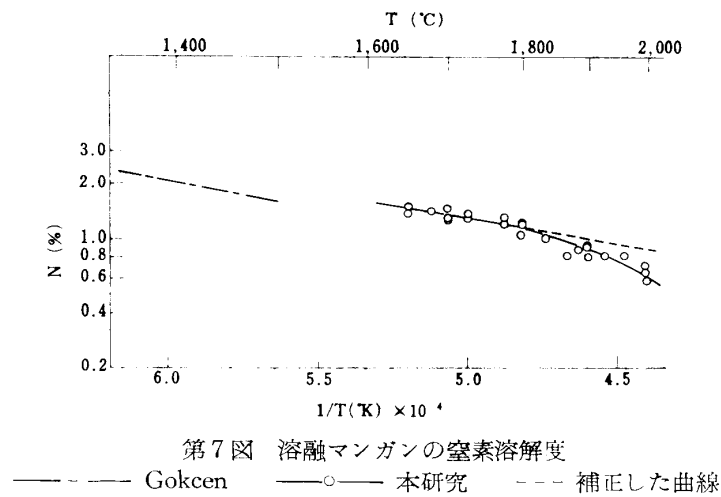
--- 不破ら⁷⁾ —○— 本研究
 --- Samarin¹¹⁾ --- 補正した曲線
 --- 和田ら⁸⁾ — Ward¹²⁾
 - - - - Elliott⁶⁾



第6図 溶融マンガンによる窒素吸収速度 (1,700°C)

第7図に窒素 1atm の下における窒素溶解度と温度との関係を示す。また比較のために Gokcen の測定結果⁹⁾ も示した。窒素溶解度は溶鉄の場合に比してかなり大きく、1,700°C において約 1.7 %にも達しており、その温度係数は負、すなわち溶解度は温度の上昇と共に減少している。これは溶鉄の場合と全く逆の傾向である。約1,800°C 以上の高温側において著しい溶解度の減少が認められる。この原因はマンガン蒸気による窒素の吸収および稀釈によるものであり、後で詳論する。

第8, 9, 10, 11図はそれぞれ 1,700°, 1,800°, 1,900°, 2,000°C における窒素溶解度と窒素分圧の関係を示す。この結果からガス相の窒素分圧の平方根と溶融マンガンの窒素溶解度との関係は Sieverts の法則より負に偏倚していることがわかる。



4. 考 察

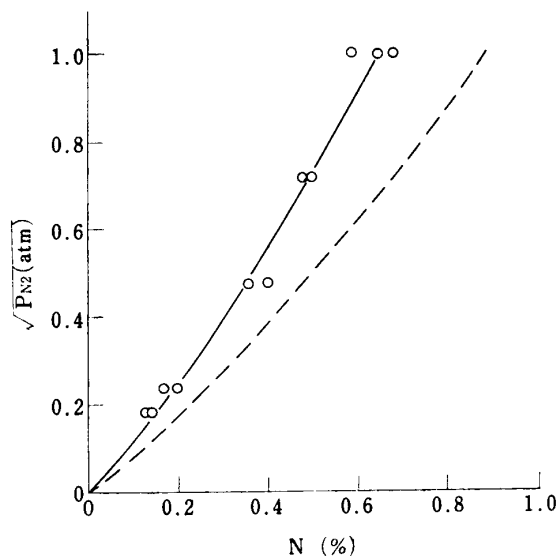
1. 高温金属表面における窒素分圧について

前述のように, 溶鉄の窒素溶解度は約 2300°C 以上の高温側において温度が上昇しても増加せず, ほぼ水平になる傾向を示し, また溶融マンガンの場合は約 $1,800^{\circ}\text{C}$ 以上の高温側で窒素溶解度が温度の上昇と共に急激に減少していることが認められた. この原因は急冷試料中からのガスの逸脱によるものではなく, かゝる高温に金属が加熱されているとき, 金属表面近傍の気相中に急激な温度勾配があること, および多量の金属蒸気が存在することによって, 金属表面における窒素分圧 $P_{\text{N}_2}^0$ が

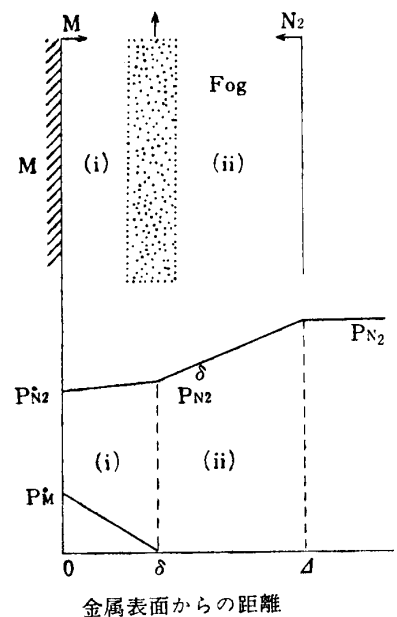
- (1) Ar-N₂ 混合ガスの熱分離効果
- (2) 金属蒸気による窒素ガスの吸収
- (3) 金属蒸気による窒素の稀釈
- (4) 金属表面における全圧が不明であること

などによってバルクの窒素分圧 P_{N_2} とは若干異なることによるものと考えられる. 以下これらの諸因子について考察する.

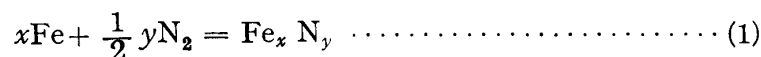
いま, 約 5g の純鉄をレビテーション炉を用いて Ar-N₂ 混合ガス中で加熱溶解し, 表面温度を $2,500^{\circ}\text{C}$ に保持しているものとする. さらに第12図に示すごとく, 鉄蒸気と窒素がアルゴン中を互に拡散して金属表面から距離 δ のところで(1)式に従って反応し, Fe_xN_y なる Fog を生成するものとする¹³⁾.



第11図 溶融マンガンの窒素溶解度と窒素分圧の関係($2,000^{\circ}\text{C}$)
--- 補正した曲線



第12図 金属蒸気による窒素吸収を示す模式図



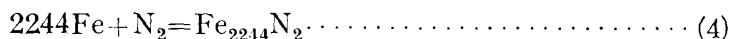
簡単のために, 境界層の厚さ D 以上では P_{N_2} は一定に保持されており, また境界層内のガスの流れは層流であると仮定する. この境界条件の下で Fick の法則を適用すると, (2), (3)式が得られる.

$$J_{\text{Fe}} = \frac{D_{\text{Fe}}^{(i)}}{\delta RT} (P_{\text{Fe}}^0 - P_{\text{Fe}}^{\delta}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

13) E. T. Turkdogan: Chipman Conference, June 1962, Mass. Inst. Tech.

$$J_{N_2} = \frac{D_{N_2}^{(ii)}}{(\Delta - \delta)RT} (P_{N_2} - P_{N_2}^\delta) \dots\dots\dots (3)$$

ここで $D_{Fe}^{(i)}$ は (i) 層中の鉄蒸気の拡散係数, $D_{N_2}^{(ii)}$ は (ii) 層中の窒素ガスの拡散係数である. 実際に生成した Fog の窒素分析を行なった結果は $N(\%) = 0.022$ となり, Fog は $Fe_{2244}N_2$ で表示することができる. 従って, (1)式は(4)式となる.



(4)式が成り立つためには J_{Fe} は J_{N_2} の 2244 倍必要である. また P_{Fe}^δ は P_{Fe}^0 に比して非常に小さく, δ は Δ に比して小さいから次式が成立する.

$$\begin{aligned} J_{Fe} &= 2244 J_{N_2} = \frac{2244 D_{N_2}^{(ii)}}{(\Delta - \delta)RT} (P_{N_2} - P_{N_2}^\delta) \cong 2244 \frac{D_{N_2}^{(ii)}}{\Delta} \frac{(P_{N_2} - P_{N_2}^\delta)}{RT} \\ &= 2244 \bar{m} \frac{(P_{N_2} - P_{N_2}^\delta)}{RT} \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

したがって, J_{Fe} および \bar{m} を正確に計算することができれば $P_{N_2}^\delta$ を求めることができる.

J_{Fe} を計算するに先だって金属表面近傍の温度および蒸気の濃度分布について概観する. 金属球を一定温度のガス中でレビテーション炉によって溶解すると, 金属の蒸発のためにその表面から外界への物質移動があり, 定常状態においては境界層内の温度 T_e および蒸気濃度 P_e の分布は第13図に示すときのものであろう¹⁴⁾. もし金属蒸気の凝縮はガス相において過飽和に達しなくても起るものとすれば, 蒸気の濃度分布は曲線 P_e で示されるものである. すなわち, 各温度 T_e に対応した平衡蒸気圧 P_e を示すわけである. しかし均一相で凝縮が起るためには核を生成するために必要なガス相の過飽和がなければならぬ. これを曲線 P_n で示す. 図中 S 点から I 点までの間では均一核生成は起らず, I 点を越すと凝縮が起る. 定常状態に於ては, SI 層を通過する flux は IB 層を通過するものと同じでなければならない. この条件は S 点から曲線 P_n に接線を引くことによって表わされる. δ_n は拡散境界層の有効厚さを表わし, この位置で金属蒸気が凝縮し同時に窒素を吸収するものとする. P_n はWeber および Becker, Döring の提出している Nucleation pressure の理論式より次式で与えられる¹⁵⁾.

$$\begin{aligned} \frac{16.75v^2}{(\ln P_n/P_e)^2} \left(\frac{\gamma}{kT} \right)^3 &= 11 \ln \left(\frac{\gamma}{kT} \right) + \frac{5}{2} \ln(mkT) \\ &+ 9 \ln v + \ln P_e - 11 \ln(\ln P_n/P_e) + 384 \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

これより δ_n を求めると $\delta_n = 0.043 \text{ cm}$ となる. また $D_{Fe}^{(i)}$ はガスの運動論より導出される理論式¹⁶⁾

$$D_{12} = 1.8583 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega^{(1,1)*}} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで, P =圧力, σ =collision diameter, $\Omega^{(1,1)*}$ =collision integral, M =分子量を用いて計算すると, $D_{Fe}^{(i)} = 6.38 \text{ cm}^2/\text{sec}$, 従って $J_{Fe} = 1.94 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ となる. さらに \bar{m} は Nusselt 数

$$\bar{Nu} = \frac{\bar{m} \cdot d}{D_{N_2}^{(ii)}} \dots\dots\dots (8)$$

より求めることが出来る. 計算の結果 $\bar{m} = 22.3 \text{ cm/sec}$ となった.

14) E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 740.

15) R. Becker & W. Döring: Ann. Physik, **24**(1935), 719.

16) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss & R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquid*, John Wiley and Sons, New York, 1954.

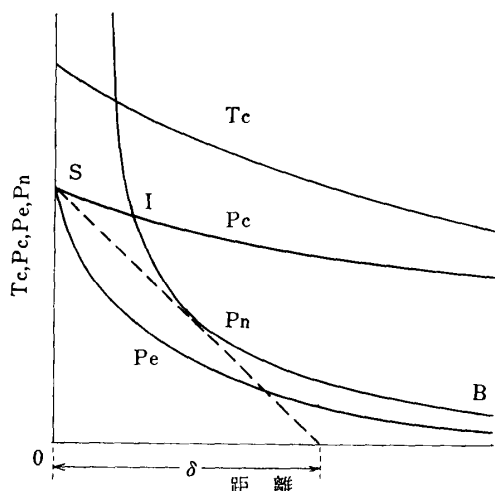
次に熱分離効果について考察する. separation factor q は次式で定義される¹⁷⁾.

$$q = \frac{(N_{N_2}/N_{Ar})_{T_2}}{(N_{N_2}/N_{Ar})_{T_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\alpha = \exp \left[\alpha \ln \frac{T_2}{T_1} \right] \dots \dots \dots (9)$$

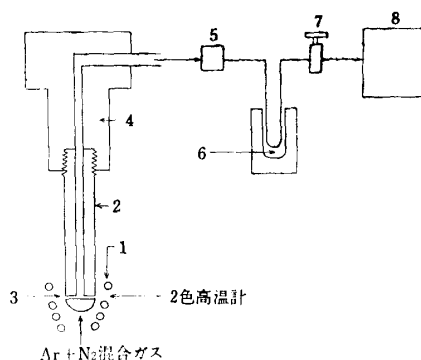
ここで $(N_{N_2}/N_{Ar})_T$ は温度 T における N_2 ガスのモル数と Ar のモル数の比を表わし, α は熱拡散係数で Sutherland の式(10)で表わすことが出来る.

$$\alpha = \frac{105}{118} \frac{M_{Ar} - M_{N_2}}{M_{Ar} + M_{N_2}} \frac{1 - 0.98C/T}{1 + 0.92C/T} \dots \dots \dots (10)$$

ここで M_{Ar} , M_{N_2} はそれぞれ Ar および N_2 の分子量であり, C は Sutherland の定数である.



第13図 境界層内の温度および蒸気の濃度分布



第14図 熱分離効果の測定装置

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1. レジステーションコイル | 2. 炭素棒(8.15mmφ) |
| 3. オリフィス(0.3mmφ) | 4. ホルダー(真鍮) |
| 5. 吸引ポンプ | 6. ドライアイス-アセトン |
| 7. 流量調節器 | 8. ガスクロマトグラフ |

いま, 金属の表面温度を $T_2=1750^\circ\text{C}$ として, ガス・バルクの温度を $T_1=20^\circ\text{C}$ とすれば, $q=1.15$ となる. すなわち, これだけの温度差がある場合, N_2 と Ar の分圧比 (N_2/Ar) は金属表面でバルクより1.15倍高い値をもつことになる.

この計算結果を確かめるために, 次のような実験を行なった. 第14図に示すように, 一定の窒素分圧を有する雰囲気中で炭素棒を加熱して所定の温度とした後その表面にある小さい孔(0.3mmφ)から吸引ポンプにより種々の速度で雰囲気ガスを吸引し, それをガスクロマトグラフに導入して N_2 と Ar の量比を求め, それらの値を吸引速度零に外挿した値を表面における窒素分圧とした. その測定結果を第15図に示す. これより表面における分圧比を求めると, $(Ar/N_2)=0.27$ が得られた.

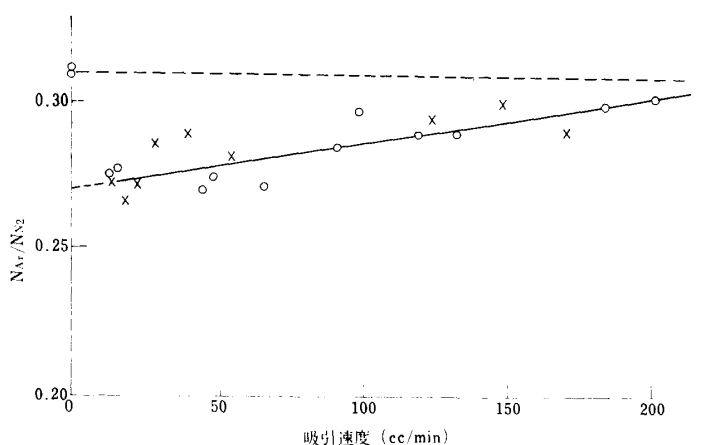
これより separation factor q は

$$q = \frac{(N_{N_2}/N_{Ar})_s}{(N_{N_2}/N_{Ar})_b} = \frac{1/0.27}{1/0.31} = 1.148 \dots \dots \dots$$

となり, これは前述の計算値と非常によく一致している.

溶鉄の表面温度を $2,500^\circ\text{C}$ とし $(N_{N_2}/N_{Ar})_b = (0.5/0.5)$ とすると $q=1.166$ となる. もし金属表面において $(N_{N_2}+N_{Ar})_s=1$ が成り立っているものとする, $(N_{N_2})_s = 0.538 \text{ atm}$ が得られる. 結局, 熱分離効果による分圧の増加は $(N_{N_2})_s - (N_{N_2})_b = 0.038 \text{ atm}$ となり, これはバルク・ガスの窒素分圧の7.6%に相当している. このように熱分離効果は大きく, 以下の計算過程に導入する必要がある. いま, この効果を考慮した窒素分圧を $P_{N_2}^*$ とすれば, 前述の鉄蒸気による N_2 の吸収は $P_{N_2}^* - P_{N_2}^0 = 0.0008 \text{ atm}$ となり, 溶融している金属が鉄である場合には金属蒸気による窒素

17) S. Chapman & T.G. Cowling: *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, 1939.



第15図 熱分離効果の測定結果
ガス: $N_2(75\%) + Ar(25\%)$ \circ 1500°C \times 1750°C

ガスの吸収は問題にならない。しかし 2,500°C における鉄の蒸気圧は約 200mmHg もあり、溶鉄表面における気相の全圧 P^0 は不明であるから窒素分圧 $P_{N_2}^0$ も判らないことになる。

そこで、次の2つの場合を考えてみる。

$$(1) \quad P^0 \text{ (atm)} = P_{Ar}^{\delta} + P_{N_2}^{\delta} + P_{Fe}^0 = 1 + P_{Fe}^0$$

$$(2) \quad P^0 \text{ (atm)} = P_{Ar}^0 + P_{N_2}^0 + P_{Fe}^0 = P_{N_2}^{\delta} + P_{Ar}^{\delta} = 1$$

2,500°C における溶鉄の窒素溶解度の実測値 $N(\%) = 0.0510$ を基に(1), (2)を考慮して $P_{N_2}^0 = 1 \text{ atm}$ における窒素溶解度を求めると(1)の場合には (1), $N(\%) = 0.0575$, (2)の場合には $N(\%) = 0.0597$ となる。一方 1,900°C から 2,200°C における実測値から最小2乗法を用いて得られる直線を 2,500°C に外挿して得られる値は $N(\%) = 0.0580$ となり、(1)の値に近い。従って溶鉄表面における窒素分圧の低下は鉄蒸気による窒素吸収の影響ではなく、主として鉄の蒸気圧による稀釈が主役をなしており、全圧はバルクより略々金属の蒸気圧だけ高くなっていると考えるのが妥当であると思われる。

マンガンの場合には、Fog の窒素分析を行なった結果 $N(\%) = 3.80$ と高く、溶鉄の場合と同様の計算を行なうと $P_{N_2}^* - P_{N_2}^{\delta} = 0.140 \text{ atm}$ となりマンガン蒸気による窒素ガス吸収の影響は無視できない。

これらの効果をそれぞれ考慮して補正した値が第7図から第11図において点線で示されている。

2. 温度係数について

窒素吸収量の少ない溶鉄ではその温度係数は正であるのに反して、吸収量の多い溶融マンガンではその温度係数は負となることに対して統計熱力学的考察を行なう。

溶融金属の構造を面心稠密立方構造に近いものと考え、その侵入型格子点に窒素原子が無秩序に配列しているものとするれば、窒素原子の化学ポテンシャル μ_N^i は次式であらわされる。

$$\mu_N^i = kT \ln \left(\frac{x_N}{1-x_N} \right) - \frac{1}{J_N} \exp \left[\frac{1}{kT} (Z' \phi_{MN} + Z \phi_{NN} x_N) \right] \quad \cdots (11)$$

ここで、 x_N = 窒素のモル濃度、 Z = 面心稠密立方構造における置換型格子点に最隣接する置換型格子点の数、 Z' = 置換型格子点に最隣接する侵入型格子点の数、 ϕ_{MN} = 金属原子と窒素原子対間の隣接相互作用エネルギー、 ϕ_{NN} = 窒素原子対間の相互作用エネルギー、 J_N = 窒素原子1個当りの内部分配関数で次式で与えられる。

$$J_N \cong \rho_N \nu_N (T/\theta_N^i)^3 \quad \cdots (12)$$

ただし、 ρ_N = 窒素原子の核スピンの重率、 ν_N = 窒素原子の電子の基底状態の重率、 θ_N^i = 窒素

原子の溶融金属中でのデバイ温度.

一方気相中の窒素原子の化学ポテンシャルは次式で与えられる.

$$\mu_N^g = kT \ln \sqrt{P} - \frac{7}{4} kT \ln T + \frac{kT}{2} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta^s}{T} \right) \right) - \frac{kT}{2} \ln K - kT \ln \rho_N - \frac{\chi d}{2} \dots \dots \dots (13)$$

ただし, $\ln K$ = 化学恒数, χd = 窒素分子の解離エネルギー (170 Kcal/mol)

(11) と (13) 式を等置して, 窒素の溶解度を表わす次式を得る.

$$\ln \frac{x_N}{1-x_N} = \ln J_N / \rho_N - \frac{1}{2} \ln K + \ln \sqrt{P} - \frac{7}{4} \ln T + \frac{1}{2} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\theta^s}{T} \right) \right] - \frac{1}{kT} \left\{ Z' \phi_{MN} + Z \phi_{NN} x + \frac{\chi d}{2} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

溶鉄のように窒素吸収量の少ない場合には次式で近似できる.

$$\ln \frac{x_N \cdot K \cdot T^{4/7}}{\sqrt{\rho}} \left(1 - \exp - \frac{\theta^s}{T} \right)^{1/2} = \ln J_N / \rho_N - \frac{1}{kT} \left\{ Z' \phi_{MN} + \frac{\chi d}{2} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

ここで, K および θ^s は既知で, 窒素分子については $\log K = -0.174$, $\theta^s = 3380^\circ K$ である.

それ故に, (15) 式の左辺を $1/T$ に対してプロットすると, 直線が得られ, その勾配を ΔH とすると実験結果から $\Delta H = 1,080 \text{ cal/mol}$ となり, $\phi_{MN} = -83,920 \text{ cal/mol}$ が得られる. ΔH が正 (吸熱) であることから, 溶鉄中の窒素溶解度は温度の上昇と共に増加することが判る.

一方, 窒素を多量に吸収する溶融マンガンの場合には溶解窒素原子同志が近接することから, 溶鉄の場合のように ϕ_{NN} の項を無視することはできない. 従って, $\ln x_N / 1 - x_N$ を $1/T$ に対してプロットすることは困難である. それ故に, ϕ_{NN} を適当に仮定して try and error によって直線が得られるようにすれば, その勾配より $\phi_{MN} = -118,000 \text{ cal/mol}$, $\phi_{NN} = -106,000 \text{ cal/mol}$ となる. $\Delta H (= \phi_{MN} + \phi_{NN} x_N + \chi d / 2)$ は濃度 x_N に依存しているが, 本実験範囲では常に負 (発熱) であるから, 溶融マンガンに対する窒素の溶解度は温度と共に減少することになる. また第8図から第11図に見られるように, Sieverts の法則からの偏倚は (14) 式を数値計算することによって説明することが出来る.

5. 結 論

- 1) レビテーション法を用いて溶鉄中の窒素の溶解度 ($1,900^\circ\text{C} \sim 2,500^\circ\text{C}$) および溶融マンガンの窒素溶解度 ($1,650^\circ\text{C} \sim 2,000^\circ\text{C}$) を測定した. 溶鉄中の窒素溶解度は温度と共に僅かに増加し, 溶融マンガンでは温度と共に減少した. 溶鉄の窒素吸収に対しては Sieverts の法則が成り立ったが, 溶融マンガンでは Sieverts の法則より負に偏倚することが判った.
- 2) $2,300^\circ\text{C}$ 以上の高温側では, 溶鉄中の窒素溶解度は温度と共に増加せず, 溶融マンガンでは約 $1,800^\circ\text{C}$ 以上の温度で急激に減少することが認められた. この現象は次の因子に依るものとして説明された. 1) Ar-N₂ 混合ガスの熱分離効果, 2) 金属蒸気による窒素の吸収, 3) 金属蒸気による窒素の稀釈, 4) 金属表面における全圧の不明.
- 3) 溶鉄および溶融マンガンの窒素吸収に関して統計熱力学的考察を行なった.